

半導体製造用超高純度ガス技術に関する研究

著者	白井 泰雪
号	2115
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/7388

氏 名	しら い やす ゆき 白 井 泰 雪
授 与 学 位	博士(工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 10 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	半導体製造用超高純度ガス技術に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 大見 忠弘
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 坪内 和夫 東北大学教授 高橋 研

論 文 内 容 要 旨

半導体製造プロセスにおいては実に 150 種類以上ものプロセスガスが用いられており、半導体集積回路の高集積化に伴い LSI 製造プロセス雰囲気の高清浄化が強く求められている。特に反応性、腐食性に富んだ多種多様の超高純度プロセスガスをプロセスチャンバに供給する超高純度ガス技術の重要性がますます高まってきている。超高純度ガス供給系の理想像は Instruction Manual 通りに施工を行えば、誰が施工をしても外部リークチェック等の検査工程が不要で、かつ必要なときに手元のバルブを開ければ、必要な超高純度プロセスガスが必要な圧力、流量、組成で直ちに供給でき、使い終わればバルブを閉めるだけで十分という技術をすべてのプロセスガスに対して確立することである。この技術を確立するために、現在ガス供給系において問題となっている、ガス供給系の溶接部の腐食によるウェーハ上への金属汚染を一掃するために、耐腐食性に優れた酸化クロム不働態膜を溶接と同時に形成する技術を開発し、この方法により形成した溶接部がハロゲン系の強腐食性ガスに曝されてもまったく腐食せず、ガス供給系からウェーハ上への金属汚染を完全に除去できることを明らかにした。さらに、従来一つの電極では 10 回程度の溶接寿命しかなかったものを、ガス供給系施工のかなめとなる溶接技術の信頼性および施工性向上のために、溶接電極の寿命要因を特定し、800 回以上使用可能な長寿命溶接電極および溶接技術を初めて開発した。本論文はこれらの成果をとりまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章においては、溶接部の腐食によるウェーハ上への金属汚染の要因が、溶接時の熱影響による溶接部のクロム(Cr)濃度の低下および鉄(Fe)濃度の上昇であることを確認し、そして耐腐食性に優れる酸化クロム不働態膜を溶接と同時に形成する新たな溶接方法を開発した。この酸化クロム不働態処理溶接技術は、金属同士を接合するいわゆる溶接工程とアーク放電を加熱源とし、バックシールディングガスを酸化性雰囲気に置換し、酸化処理を行う不働態処理工程とからなる。まず金属同士の接合には、出来るだけ短時間で確実に接合をするために、高速 1 周ナロービード溶接方法を採用し、不働態処理工程ではアーク放電を加熱源とするため、配管内表面を溶かさないう程度の電流値、電極回転速度の制御が必要となる。また、バックシールディングガスを 5% H_2 /Ar から酸化性雰囲気に短時間で置換しなければならないため、ガス供給系にはデッドスペースが全くないようにしておく必要もある。こ

これらの条件を満たしたうえで、酸化処理の基本パラメータである、温度、時間、酸化雰囲気、すなわち電流値、電極回転速度、電極回転数、バックシールディングガス組成を制御すれば、溶接ビード部全面にわたり 100 Å から 400 Å の膜厚で耐腐食性に優れる酸化クロム不働態膜を 60 秒程度で形成することを可能にした。また、不働態処理工程時の配管内表面の温度測定を行い、温度を支配しているパラメータは電流値であり、電極回転速度、電極回転数にはほとんど依存していないことを確認した。

これまで、溶接ビード部に酸化クロム不働態処理を行うためには、オーステナイト系であればクロムの粒界拡散を促進するために、溶接後に電界複合研磨を施した後、酸化処理を行わなければならない。また、フェライト系ステンレス鋼の場合でも、溶接後に局所的なヒータ加熱を行い 6 時間程度の酸化処理をするなど物理的、時間的制約を受けるため、半導体量産工場への導入は困難であった。本研究で新たに開発した酸化クロム不働態処理溶接技術は、溶接と同時に極短時間で酸化クロム不働態膜が形成できるため、半導体量産工場への導入も全く心配ない。

また、第 3 章においては、これまで行われてきた溶接方法と、第 2 章にて新たに開発した酸化クロム不働態処理溶接技術とを用いて、ハロゲン系の強腐食性ガスである HCl ガスにより溶接部の耐腐食性を評価した。極低 Mn 材に高速 1 周ナロービード溶接を施した場合は、溶接部近傍の Mn ヒューム付着による腐食が抑えられているため、耐食性が向上するものの、溶接時の熱影響による溶接ビード部での Cr 濃度の低下が生じるため、溶接ビード部そのものの耐食性が問題である。また、酸化クロム不働態処理を施した配管を溶接した場合も同様で、酸化クロム不働態膜が形成されている部分においては全く腐食は認められないが、溶接ビード部においてのみ、Cr 濃度が低下し腐食が生じている。耐食性に優れるといわれているハステロイ管においても、溶接部においては金属組成が変化し、腐食が生じることを確認した。一方、本研究において新たに開発した酸化クロム不働態処理溶接技術を施した溶接部においては、Cl 成分の吸着が認められるだけで、腐食は全く生じないことを実証した。当然のことながら、Si ウェーハへの吹き付けテストにおいても金属汚染は全く認められない。

さらに、酸化クロム不働態処理溶接の実際のプロセスへの効果を確認するために、HCl ガスによるガス供給系からの金属汚染が問題となっている、Si エピウェーハ製造プロセスに全面導入した結果、これまでチャンバのウェットクリーニング後 70 枚の処理を経て、ようやくエピウェーハに対するユーザーからの要求仕様である Fe-B 濃度 $2 \times 10^{12} \text{atms/cm}^3$ 以下を達成できていたのに対し、溶接部まで含めて全てに酸化クロム不働態処理を施したガス配管系を導入した場合は、プロセス開始直後で $1 \times 10^{11} \text{atms/cm}^3$ 以下と従来より 2 桁以上低減可能で、1 枚目の成長から要求仕様に達することを実証した。このことは、エピウェーハ生産時の最大の課題であった金属汚染量低減だけでなく、エピウェーハのコスト低減にも大きく貢献している。さらに、現状の技術では実現不可能であった、次世代エピウェーハに対するユーザーからの要求仕様である Fe-B 濃度 $5 \times 10^{10} \text{atms/cm}^3$ 以下も、本技術を適用することで要求仕様を達成可能とした。

そして、第 4 章では長寿命溶接電極の開発を行った。まず、従来の溶接電極の寿命要因を特定するために、10 回溶接後の電極先端形状変化及び組成分析を行い、アーク放電時の熱影響による電極先端の形状変化および添加されている酸化物の蒸発消散が原因であることを見いだした。そこで、第 1 にタングステン電極の酸化による蒸発消散を防止するために、アークシールドガス供給ラインのオールメタル化によるアーク放電雰囲気のクリーン化を行い、不純物の代表である溶接ヘッド内の水分濃度を検

出限界の 0.4ppm 以下と 2 桁程度低減した。第 2 に溶接電流値低減のためにアークシールドガス種の最適化に着目し、アークシールドガス種として Ar 中に熱伝導率の高い H_2 を 10%程度添加することで、サーマルピンチ効果による電流値低減を実現した。また、He も熱伝導率が高く、サーマルピンチ効果により電流値の低減を図ることが可能であるが、イオン化ポテンシャルが高いため、高い溶接電圧を必要とするため、長寿命化にはふさわしくないことを指摘した。第 3 に電極の幾何学的配置として、まずアークギャップ長の最適化を行い、電極の保持方法として、従来の接触面積の少ない固定ピンのみの保持方法から熱伝導率の高い銀ペーストにより接触面積を増大させ、電極温度の低減を行った。そしてアーク放電時の電極温度測定を実施し、銀ペーストによる固定方法が、どの電極材料においても電極先端の温度を約 $500^{\circ}C$ 程度低減することを実験的に確認した。第 4 に電極先端での電界集中による劣化を防止するために、均一電流密度を得られるように電極先端形状の双曲線関数化という観点から、電極を試作し、従来の鋭角形状と比較して、約 1V 程度低い溶接電圧を示し、かつ全く形状変化のない安定なアーク放電が行えることを見いだした。最後に、アーク放電時の熱電子放出効率向上のために、電極材料の実効的仕事関数低減を図るため、種々の酸化物を添加した溶接電極を試作し、電流電圧特性の実験結果から、従来の ThO_2 入りタングステン電極より La_2O_3 入りタングステン電極の方が安定なアーク放電を維持できることを明らかにした。また、電極温度の測定結果より、 CeO_2 および La_2O_3 入りタングステン電極の温度が低く、実効的仕事関数低減の効果が大きいことを確認した。これらの結果より、電極材料としては La_2O_3 入りタングステン電極が最も適している。

そこで、これらの実験結果を基に双曲線関数形状の La_2O_3 入りタングステン電極を用い、銀ペーストにより固定し、10% H_2 /Ar アークシールドガスにて溶接を行った結果、従来、溶接電極 1 本で可能な溶接カ所はせいぜい 10 カ所から 20 カ所程であったのに対し、溶接電極 1 本で 800 回まで溶接可能とする長寿命溶接電極および溶接技術の開発に成功した。そして、溶接電極のさらなる長寿命化のために、この長寿命溶接電極の組成分析及び SEM 観察を行い、その寿命要因が、電極先端からの酸化物消失およびエレクトロマイグレーションによるクラックの発生であることを見いだした。また、溶接電極の寿命と溶接電圧の関係から、電圧変化による溶接電極の寿命モニター方法を提案した。

これまで溶接電極交換作業に 1 回あたり 30 分から 1 時間程度を要していたことからすると、溶接電極寿命を 800 回と従来の約 80 倍も長寿命化したことで、溶接施工の約半分の時間を占めていた電極交換作業がほとんど不要となり、1 本あたり 40 時間から 80 時間の時間短縮につながり大幅なコスト低減も図れることになる。

第 5 章は結論である。

ガス供給系の一番大きな問題であった溶接部の腐食によるウェーハ上への金属汚染の問題を、酸化クロム不働態処理溶接技術という新しい溶接方法を確立・実用化したことで完全に抑止することを可能とした。また、ガス供給系施工のかなめである溶接技術の信頼性および施工性向上のために、800 回使用可能な長寿命溶接電極および溶接技術の開発に成功した。この結果、Instruction Manual 通りに施工を行えば、誰が施工をしても外部リークチェック等の検査工程が不要で、かつ必要なときに手元のバルブを開ければ、必要な超高純度ガスが必要な圧力、流量、組成で直ちに供給でき、使い終わればバルブを閉めるだけで十分という超高純度ガス供給系の理想像をすべてのプロセスガスに対して確立できた。

審査結果の要旨

半導体集積回路の高集積化に伴い、LSI 製造プロセス雰囲気の高清浄化が強く求められており、反応性、腐食性に富んだ多種多様の超高純度プロセスガスをプロセスチャンバに供給する技術の確立が非常に重要になっている。著者は、ガス供給系における溶接部からの腐食によるシリコンウェーハ上への金属汚染を一掃するために、耐腐食性に優れた酸化クロム不働態膜を溶接と同時に形成する技術を開発し、酸化クロム不働態処理溶接技術により形成した溶接部が、ハロゲン系の強腐食性ガスに曝されてもまったく腐食せず、ガス供給系からウェーハ上への金属汚染を完全に除去できることを明らかにしている。

さらに、従来一つの電極では 10 回程度の溶接寿命しかなかったものを、溶接電極の寿命要因を特定し、800 回以上使用可能な長寿命溶接電極及び溶接技術を初めて開発した。本論文はこれらの成果をとりまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、金属同士を接合させるためのいわゆる溶接工程と、溶接時のアーク放電を加熱源として用いた酸化クロム不働態処理工程とを連続工程で行う新しい溶接技術を開発し、溶接と同時に完全な耐腐食性を有する 100%酸化クロム不働態膜を溶接ビード部全面に形成可能であることを初めて実証した結果について述べている。

第 3 章では、第 2 章で開発した酸化クロム不働態処理溶接技術により形成した溶接部が、強腐食性のハロゲンガスに 100℃の加速試験においても全く腐食せず、金属汚染も伴わないことを実証し、シリコンエピウェーハ生産時の最大の課題であった金属汚染量をプロセス開始直後で $1 \times 10^{11}(\text{atoms}/\text{cm}^2)$ 以下と従来より 2 桁以上低減可能であることを明らかにした。これは有用な知見である。

第 4 章では、ガス供給系の溶接施工において、溶接電極の寿命要因を特定し、タングステン電極の酸化防止のためのアーク放電雰囲気のクリーン化、熱電子放出効率向上のための酸化物添加、均一電流密度を得るための電極先端形状の双曲線関数化、電極温度低減のための熱伝導率向上及び電流値低減のためのアークシールドガス組成の最適化により、電極寿命が 800 回以上となる新しい溶接技術を実現している。これは、実用上きわめて重要な成果である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、酸化クロム不働態処理溶接という新しい溶接方法を確立・実用化することにより、シリコン基板表面の金属汚染を完全に抑止するとともに、溶接電極の長寿命化を実現することにより、ガス供給系施工の信頼性・施工性を向上し、超 LSI 製造プロセスに不可欠な反応性、腐食性を示す多種多様のプロセスガスを安全確実にプロセスチャンバへ供給する技術を確立したもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。